Fällung und Alterung basischer Zinkverbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION

der hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt

von

Heinz Weidmann
von Stein (Aargau)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1943

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546502_0094

Fällung und Alterung basischer Zinkverbindungen

INAUGURAL-DISSERTATION

der hohen philosophischen Fakultät II der Universität Bern
zur Erlangung der Doktorwürde vorgelegt

von

Heinz Weidmann
von Stein (Aargau)

BASEL
Buchdruckerei E. Birkhäuser & Cie., A. G.
1943

Von der philosophischen Fakultät II auf Antrag des Herrn Prof. Dr. W. Feitknecht angenommen.

Bern, den 30. April 1942.

Der Dekan.

Prof. Dr. *A. Alder.*

Die vorliegende Arbeit wurde am Anorganisch-chemischen Institut der Universität Bern vom Herbst 1938 bis Sommer 1941 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Walter Feitknecht ausgeführt. Meinem verehrten Lehrer möchte ich an dieser Stelle für die wertvollen Anregungen und das unermüdliche Interesse am Zustandekommen dieser Arbeit meinen aufrichtigsten Dank aussprechen.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen XXVI, Fasciculus Sextus, 1943.

MEINER LIEBEN MUTTER

Fällung und Alterung basischer Zinkverbindungen.

I. Einleitung.

Schwerlösliche Niederschläge zeigen die Eigentümlichkeit, dass ihre Löslichkeit häufig nicht genau definiert ist[1]), und dass sie sehr oft Fremdsubstanz enthalten. Beide Eigentümlichkeiten hängen mit der Dispersität und vor allem mit der Stör- und Sekundärstruktur der Teilchen der Niederschläge zusammen.

[1]) Vgl. z. B. *Treadwell* und *Gübeli*, Helv. **24**, 137 (1941).

Die letztere Erscheinung, die im allgemeinen auf die Copräzipitation von Fremdionen zurückgeführt wird, ist vor allem von *Balarew*[1]) einerseits, *Kolthoff*[2]) andrerseits näher untersucht worden. Der letztere hat versucht, sie auf die Vorgänge bei der Fällung und Alterung der Niederschläge zurückzuführen.

Wir sind bei der Beschäftigung mit den Hydroxysalzen zweiwertiger Metalle ebenfalls auf diese Probleme gestossen. So liessen sich auf Grund von *Röntgen*-Aufnahmen nähere Einzelheiten über die Störstrukturen angeben, wie sie bei Hydroxyden und Hydroxysalzen auftreten[3]). Ferner wurde gefunden, dass die Fällung der Hydroxyde zweiwertiger Metalle häufig über Zwischenverbindungen erfolgt, nämlich über feste Hydroxysalze. Dadurch wird verständlich, dass die Herstellung reiner Hydroxyde durch Fällung auf Schwierigkeiten stösst.

Da das Auftreten von Zwischenverbindungen bei der Fällung schwerlöslicher Niederschläge eine häufiger auftretende Erscheinung sein dürfte als im allgemeinen angenommen wird, schien es uns von Interesse, die Vorgänge bei der Fällung und Alterung für einige typische Fälle etwas genauer zu untersuchen.

Das Auftreten von Zwischenverbindungen kann zweierlei Ursachen haben: es kann bei der Anfangskonzentration der Lösung eine andere Verbindung stabil sein als nach erfolgter Fällung, oder aber es können sich entsprechend der Stufenregel zuerst instabile Verbindungen bilden. Deren Entstehung ist im wesentlichen eine Frage der Keimbildung und des Krystallwachstums, und diese hängen wiederum zusammen mit der Gitterstruktur.

Wir haben uns den gewünschten Einblick in die Fällungsvorgänge hauptsächlich dadurch zu verschaffen versucht, dass wir die Niederschläge röntgenographisch untersuchten; nebstdem wurde ihre Zusammensetzung festgestellt und die Veränderungen der Lösungen ermittelt.

Als Untersuchungsmaterial wählten wir Lösungen von Zinkchlorid und Zinkbromid, da bekannt war, dass diese eine Reihe strukturell ähnlicher Zwischenverbindungen geben können. Von einigen dieser Verbindungen mussten zuerst die Stabilitätsverhältnisse, die Zusammensetzung und Konstitution abgeklärt werden, worüber in zwei früheren Arbeiten berichtet wurde[4]).

Die Hydroxyverbindungen des Zinks besitzen ein Schichtengitter. Die sich bei der Fällung und Alterung abspielenden Umsetzun-

[1]) Vgl. z. B. Koll.-chem. Beih. **50**, 1 (1939).

[2]) Chem. Weekblad **29**, 286 (1932); Proc. Kon. Akad. Wetensch., Amsterdam 1937; vgl. ferner mehrere Arbeiten in Am. Soc.

[3]) *Feitknecht*, Koll. Z. **92**, 266 (1940).

[4]) *Feitknecht* und *Weidmann*, Helv. **26**, 1560 und 1564 (1943).

gen verlaufen meistens streng topochemisch, ähnlich wie die von *Kautsky*[1]) näher untersuchten Permutoidreaktionen.

II. Die Niederschläge aus Chloridlösung.

1. Stabilität der auftretenden Verbindungen.

Die Stabilitätsverhältnisse der beim Fällen von Zinkchloridlösung mit Lauge auftretenden Verbindungen sind aus früheren Untersuchungen recht gut bekannt[2]). Sieht man von den hochkonzentrierten Lösungen ab, so ist bis zu einer Konzentration des Zinkchlorids von 0,045-m. Hydroxychlorid II, im Konzentrationsintervall von 0,045—0,015-m. Hydroxychlorid III und bei noch grösserer Verdünnung ε-Hydroxyd beständig[3]). Das stabile Hydroxyd tritt aber beim Fällen von Zinksalzlösungen auch in gealterten Niederschlägen nie auf. Beim Lagern unter der salzhaltigen Mutterlauge bildet sich vielmehr stets Zinkoxyd, bei geeignetem Auswaschen β-Zinkhydroxyd[4]).

Das hierbei entstehende Zinkoxyd ist aktiv und besitzt einen um rund 1 kcal grösseren Energiegehalt als geglühtes inaktives Oxyd[5]), sein Energiegehalt ist ferner um rund 3 kcal grösser als derjenige des stabilen ε-Hydroxyds. Das zuerst entstehende amorphe Zinkhydroxyd geht unter Aufnahme eines kleinen Energiebetrages von 0,3 kcal unter gleichzeitiger Verminderung der freien Energie um 1,5 kcal in das aktive Oxyd über.

2. Natur der frischgefällten Niederschläge.

Die Natur der frischgefällten Niederschläge wurde so ermittelt, dass abgemessene Mengen Zinkchloridlösung (10—20 cm^3) bestimmter Konzentration unter mechanischem Rühren mit bestimmten Mengen 0,1-n. carbonatfreier Natronlauge versetzt und der Niederschlag sofort isoliert wurde. Das Auswaschen bot gewisse Schwierigkeiten, da die zuerst ausfallenden unvollkommen geordneten Hydroxysalze von Wasser zersetzt werden. Verwendet man aber als Waschmittel eine Flüssigkeit, die den Niederschlag nicht zersetzt, wie Aceton, so wird das in der Mutterlauge vorhandene Natriumchlorid nicht ausgewaschen und kann, wie besondere Versuche zeigten, eine nachträgliche Umsetzung des isolierten Bodenkörpers bedingen. Nach einer Reihe von Vorversuchen sind wir so vorgegangen, dass wir den

[1]) *Kautsky*, Koll. Z. **102**, 1 (1943).
[2]) *Feitknecht* und *Weidmann*, Helv. **26**, 1560 und 1564 (1943).
[3]) *Hüttig* und *Möldner*, Z. anorg. Ch. **211**, 388 (1933).
[4]) *Feitknecht*, Helv. **13**, 22 (1930).
[5]) *Fricke* und *Meyring*, Z. anorg. Ch. **230**, 357 und 366 (1937).

Niederschlag auf einer kleinen Glasfilternutsche absogen, dreimal mit 5 cm^3 kohlensäurefreiem Wasser und nachher sechsmal mit 5 cm^3 Aceton auswuschen und im Vakuum trockneten. Der Niederschlag wurde gleich nach dem Isolieren in Markröhrchen abgefüllt und eine *Röntgen*-Aufnahme hergestellt, da sich die Präparate teilweise auch im trockenen Zustand veränderten.

Um den Einfluss der Konzentration der Ausgangslösung festzustellen, wurden 0,2-, 0,1- und 0,05-m. Lösungen zur Fällung verwendet. Die Veränderung des Niederschlags mit fortschreitender Fällung wurde so ermittelt, dass bei einer bestimmten Konzentration mehrere Fällungen mit steigenden Mengen Lauge hergestellt wurden. Die Natur des Bodenkörpers erwies sich auch abhängig von der Fällungsgeschwindigkeit.

Die mit kleinen Laugenmengen erhaltenen Niederschläge bestehen aus Hydroxychlorid. Sie geben aber *Röntgen*-Diagramme, die weniger Linien zeigen als die der vollkommen krystallisierten Verbindungen, zudem sind die Linien etwas verbreitert. Es lassen sich verschiedene Typen abgrenzen, zwischen denen allerdings Übergänge auftreten. In der Fig. 1 sind die entsprechenden *Röntgen*-Diagramme zusammen mit dem Diagramm von grobkrystallinem II schematisch aufgetragen. Die ersten beiden Typen lassen sich auf II zurückführen, werden deshalb als IIa und IIb bezeichnet, der 3. Typ zeigt engere Beziehungen zum Hydroxychlorid III, er wird deshalb als IIIa bezeichnet.

IIb unterscheidet sich von II durch das Fehlen der Reflexe 101 und 111 mit grösserem l, und bei IIa fehlen sämtliche Reflexe 101 und 111, IIa wird damit isomorph mit dem Hydroxybromid IV[1]). Es ist aber beim Chlorid dieses Gitter sehr unbeständig, nur unter besonderen Vorsichtsmassnahmen zu erhalten und geht sehr rasch in das vollkommener geordnete von IIb über. Wir möchten es daher nicht wie beim Bromid als besonderes Hydroxysalz, sondern nur als eine fehlgeordnete Form von Hydroxychlorid II ansprechen. Bei IIIa sind schliesslich sämtliche hkl-Reflexe verschwunden, ähnlich wie beim α-Hydroxyd, es kommen aber noch weitere Prismenreflexe dazu, was eine Verdoppelung von a, wie beim Hydroxychlorid III bedingt.

Mit zunehmender Fehlordnung des Gitters findet auch eine kleine Kontraktion der Schichtebenen statt. Es ist schon früher darauf aufmerksam gemacht worden[2]), dass beim Hydroxychlorid II der Abstand der Zinkatome in den Schichten 3,17 Å, beim α-Hydroxyd 3,11 Å beträgt. Bei den Zwischenstufen haben die Abstände Werte, die zwischen diesen Extremen liegen, nämlich 3,15 bei IIb, 3,14 bei IIa und 3,13 bei IIIa.

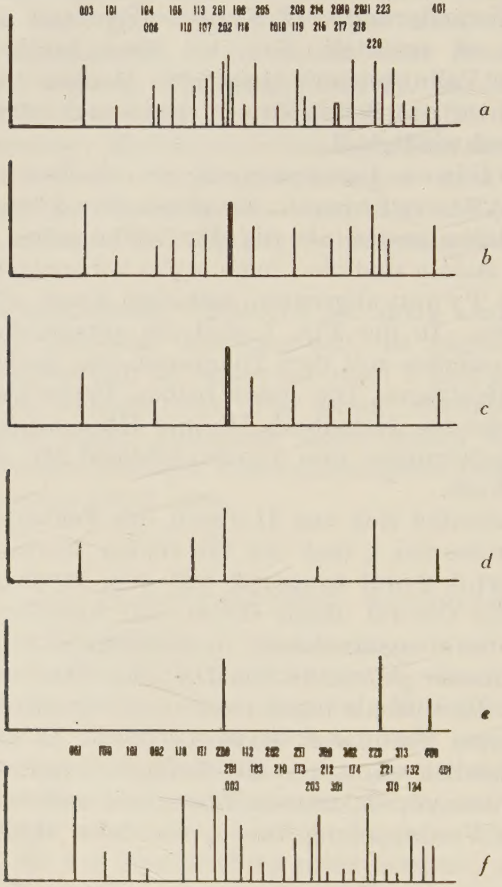
[1]) *Feitknecht* und *Weidmann*, Helv. **26**, 1564 (1943).

[2]) *Lotmar* und *Feitknecht*, Z. Kryst. [A] **93**, 368 (1936).

Die Abnahme der Intensität und das schliessliche Wegfallen der Pyramidenreflexe bedeutet, dass die Hydroxydschichten verhältnismässig vollkommen geordnet sind, die Salz- bzw. Hydroxysalzschichten eine zunehmende Fehlordnung aufweisen.

Fig. 1.

Röntgendiagramme der verschiedenen Hydroxychloride.
a) Hydroxychlorid II; b) Hydroxychlorid IIb; c) Hydroxychlorid IIa; d) Hydroxychlorid IIIa; e) α-Zinkhydroxyd; f) Hydroxychlorid III.



Die wichtigsten Ergebnisse der Fällungsversuche sind in der Tab. 1, und zwar nach abnehmender Konzentration der Endlösung, zusammengestellt. Daraus folgt, dass das erste Fällungsprodukt auch schon bei geringer Verdünnung ein stark fehlgeordnetes Hydroxychlorid II ist.

Die fortschreitende Änderung der Natur der Niederschläge mit zunehmender Menge von Fällungsmittel lässt sich für 0,1-m. Lösung bei rascher Fällung aus den Nr. 2, 4, 6, 10 und 13 verfolgen. Bei

geringem Laugenzusatz entsteht die Form IIa, aber schon ein nur wenig grösserer Laugenzusatz bedingt einen noch stärker fehlgeordneten Niederschlag. Wenn die Endkonzentration der Mutterlauge die Stabilitätsgrenze von II erreicht hat, ist im Niederschlag nur noch das Gerüst der Hydroxydschichten geordnet. Im Stabilitätsbereich von Hydroxychlorid III besteht der Niederschlag aus α-Hydroxyd, das mit zunehmender Laugenmenge in steigendem Masse amorphes Hydroxyd enthält, und beim Äquivalenzpunkt erweist er sich röntgenographisch amorph (Fig. 2). Es ergibt sich also, dass mit fortschreitender Fällung der Niederschlag immer unvollkommener geordnet wird, und dass auch die anfänglich krystallin ausfallenden Anteile mit fortschreitender Fällung amorph werden.

Tabelle 1.

Nr.	Anfangskonz. $ZnCl_2$	% NaOH	Endkonz. $ZnCl_2$	Fällungszeit Min.*)	Natur des Niederschlags
1	0,2-m.	20	0,083-m.	½	IIa—IIb
2	0,1	20	0,06	½	IIa
3	0,1	20	0,06	14	IIb—IIa
4	0,1	30	0,038	2	IIa—IIIa
5	0,05	10	0,038	1	α-$Zn(OH)_2$
6	0,1	40	0,030	1	IIIa
7	0,1	40	0,030	14	IIb—IIIa
8	0,05	20	0,030	14	α-$Zn(OH)_2$
9	0,05	40	0,020	12	α-$Zn(OH)_2$
10	0,09	60	0,014	1	α-(am.) $Zn(OH)_2$
11	0,1	80	0,008	1	α-(am.) $Zn(OH)_2$
12	0,05	80	0,005	12	Am.-(α)-$Zn(OH)_2$
13	0,1	100	0,000	1	Am. $Zn(OH)_2$
14	0,1	100	0,000	16	Am.-α-$Zn(OH)_2$

*) Die angegebenen Zeiten sind umgerechnet auf den Zusatz von 100% NaOH.

Der Einfluss der Fällungszeit wird durch die Nr. 2 und 3, 6 und 7, 13 und 14 illustriert. Es ergibt sich daraus, dass unter sonst gleichen Bedingungen bei langsamer Fällung ein besser geordneter Niederschlag entsteht, was auf die Alterung der zuerst ausfallenden Anteile des Niederschlages während der Fällung zurückzuführen ist.

Die Versuche mit 0,05-m. Lösung (Nr. 5, 8, 9, 12) zeigen, dass, wenn von einer verdünnteren Lösung ausgegangen wird, auch bei gleichen Endkonzentrationen ein weniger geordneter Niederschlag entsteht. Man kommt hier auch bei kleinem Laugenzusatz in das Stabilitätsgebiet des Hydroxychlorids III, es bildet sich aber als erstes Fällungsprodukt α-Zinkhydroxyd und nicht ein fehlgeordnetes Hydroxysalz. Mit fortschreitendem Laugenzusatz erfolgt dann ebenfalls ein allmählicher Übergang in amorphes Hydroxyd (Fig. 2).

Die hier beschriebenen Fällungen sind sehr empfindlich auf kleine Mengen Fremdanionen, vor allem auf Carbonat- und Silicationen. So gab ein Niederschlag aus 0,1-m. Lösung mit 20% schwach carbonathaltiger 0,1-n. Lauge gefällt ein Diagramm von α-Hydroxyd.

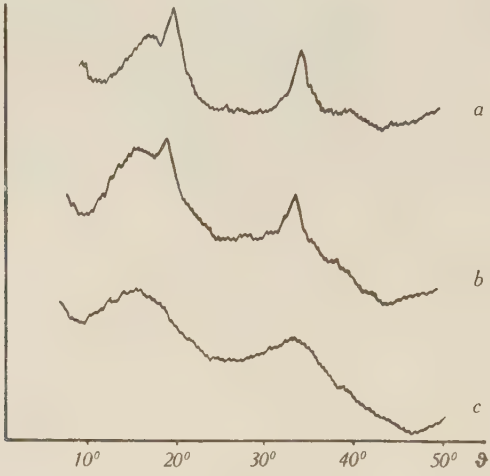


Fig. 2.

Photometerkurven der Fällungsprodukte aus 0,05-m. $ZnCl_2$-Lösung.
a) 20% Natronlauge; b) 60% Natronlauge; c) 100% Natronlauge.

Die Wirkung von Silicationen ergibt sich aus den folgenden Versuchen. 50 cm³ carbonatfreie 0,1-n. Natronlauge wurde mit 2 Topfen handelsüblicher Wasserglaslösung versetzt. Ein aus 0,1-m. Chloridlösung mit 20% dieser Lösung erhaltener Niederschlag ergab nur die diffusen Schwärzungszonen von amorphem Hydroxyd. Ein Teil der silicathaltigen, mit 0,1-n. reiner Lauge auf das Vierfache verdünnt, ergab unter den gleichen Fällungsbedingungen ein Diagramm von α-Hydroxyd neben den diffusen Zonen von amorphem.

3. Zusammensetzung der Niederschläge.

Die Ermittlung der Zusammensetzung der Niederschläge bot erhebliche Schwierigkeiten, da sich diese beim Auswaschen verändern können und leicht zersetzen. Wir haben deshalb eine Methode angewendet, die Aufschluss über die Zusammensetzung gab, ohne dass der Niederschlag isoliert werden musste. Es wurde nach dem Fällen die Zinkchloridkonzentration der überstehenden Lösung ermittelt. Aus der bekannten Ausgangskonzentration und der zugefügten Menge Lauge konnte die im Niederschlag vorhandene Menge Zinkchlorid leicht berechnet werden.

Der Zinkgehalt der Lösung wurde durch Titration mit Natronlauge und Phenolphtalein als Indikator ermittelt. Kontrollversuche zeigten in Übereinstimmung mit *Howden*[1]), dass, wenn man am Schluss der Titration die Mischung aufkocht und so die Reste von basischem Salz zerstört, mit dieser Methode befriedigende Werte erhalten werden.

Die so ermittelten Werte sind nicht sehr genau, da sie aus recht kleinen Differenzen zweier Titrationen errechnet werden. Die Fehlergrenzen betragen 10%, doch gestatten die Ergebnisse auch so interessante Rückschlüsse.

In einer ersten Versuchsreihe wurde eine 0,107-m., in einer zweiten eine 0,0448-m. Zinkchloridlösung mit 0,118-n. Natronlauge gefällt. Die Fällung erfolgte langsam, und die überstehende Lösung wurde vom Bodenkörper abfiltriert, wodurch dieser noch weiter einige Zeit mit der Mutterlauge in Berührung blieb. Die Bodenkörper wurden nicht speziell röntgenographisch untersucht, aus den im 2. Abschnitt mitgeteilten Versuchen ist aber zu schliessen, dass die aus der konzentrierten Lösung entstandenen Niederschläge während der Fällung und während des Isolierens schon stark alterten und bei kleinem Laugenzusatz (20—40%) aus Übergangsstufen zwischen IIa und IIb, bei mittlerem (60%) aus IIIa und bei höherem (80—95%) aus α- und Mischungen von α- mit amorphem Zinkhydroxyd bestanden. In der verdünnten Lösung bestanden die Bodenkörper bei kleinem Laugenzusatz aus α-Hydroxyd, mit steigender Laugenmenge enthielten sie in zunehmender Menge amorphes Hydroxyd.

Die Ergebnisse sind in der Fig. 3 graphisch dargestellt. Auf der Ordinate sind die Anzahl Mole Zinkhydroxyd, welche auf ein Mol Zinkchlorid kommen, auf der Abszisse der analytisch ermittelte restliche Zinkchloridgehalt der Mutterlauge aufgetragen. Wie man sieht, enthält der aus der konzentrierten Lösung entstandene Niederschlag bei kleinem Laugenzusatz etwa 6,5 Mole Hydroxyd auf ein Mol Chlorid und diese Zusammensetzung ändert sich über ein recht weites Konzentrationsgebiet nur wenig. Erst wenn die Endkonzentration der Mutterlauge auf etwa 0,01-m. gesunken ist, nimmt der Hydroxydgehalt im Bodenkörper stark zu.

Der Hydroxydgehalt der mit höheren Laugenzusätzen erhaltenen Niederschläge ist sehr stark abhängig von der Geschwindigkeit der Fällung und Abtrennung der Mutterlauge. In einer weiteren Versuchsreihe wurde 0,1-m. Chloridlösung rasch gefällt und die Mutterlauge durch Zentrifugieren vom Bodenkörper getrennt. Bei einem Zusatz von 20% Lauge und einer Endkonzentration der Lösung von 0,06-m. hatte der Bodenkörper eine Zusammensetzung von $1\ ZnCl_2 \cdot 6{,}6\ Zn(OH)_2$, also ungefähr gleich wie bei langsamer Fällung.

[1]) Chem. News **117**, 322 (1918).

Die Zusammensetzung des Bodenkörpers bei einem Laugenzusatz von 60 % und einer Endkonzentration von 0,016-m. dagegen war $ZnCl_2 \cdot 11\ Zn(OH)_2$. Hat also der zuerst ausfallende Niederschlag nicht Zeit, sich bei langsamer Fällung zu ordnen, so werden die Chlorionen schon bei viel kleinerem Laugenzusatz gegen Hydroxylionen ausgetauscht.

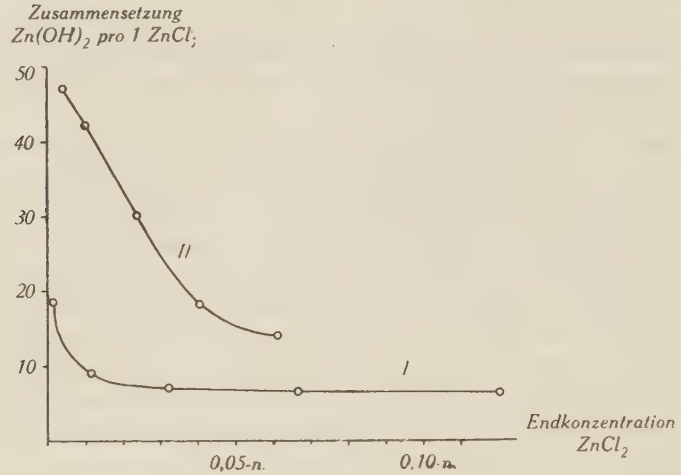


Fig. 3.
Zusammensetzung der Fällungen von Zinkchloridlösung mit Natronlauge.
I: 0,1-m. $ZnCl_2$; II: 0,05-m. $ZnCl_2$.

Die Niederschläge aus der verdünnteren Lösung haben für gleiche Endkonzentration einen viel höheren Hydroxydgehalt, und dieser nimmt mit steigendem Laugenzusatz viel rascher zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass von Anfang an α-Hydroxyd ausfällt, das auch bei langsamer Fällung keiner Alterung unterliegt, und das die Chlorionen viel leichter abgibt als Hydroxychlorid IIa bzw. IIb.

Aus der Tab. 1 und Fig. 3 ist auch zu entnehmen, wie gross die zur Stabilisierung von α-Hydroxyd benötigte Zinkchloridmenge ist. Es braucht darnach etwa 1 Mol Chlorid auf 14 bis 20 Mole Hydroxyd.

Es wurden auch einige orientierende Versuche über die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration während der Fällung gemacht. Zu diesem Zweck wurden die Lösungen vom Bodenkörper abzentrifugiert und das p_H kolorimetrisch mit einem Doppelkeilkolorimeter nach *Bjerrum-Arrhenius* ermittelt.

Die Ausgangslösungen hatten einen p_H-Wert von 6,1—6,2. Durch den ersten Tropfen Natronlauge wurde er um 0,5 erhöht, und änderte sich bei weiterem Laugenzusatz nur wenig. In 0,1- und 0,05-m. Lösung erreichte er nach 80 % Zusatz einen Wert von 6,8—6,9. In der konzentrierten Lösung begann er hierauf rascher zu steigen, während in der verdünnteren Lösung der rasche Anstieg erst nach einem

Zusatz von 95% Lauge erfolgte. Die grössere Beständigkeit des in der konzentrierteren Lösung zuerst ausfallenden Hydroxysalzes äussert sich demnach auch im früheren Anstieg der Hydroxylionenkonzentration.

4. Alterungs- und Umwandlungsvorgänge.

Aus den Abschnitten 2 und 3 geht hervor, dass bei der Fällung von Zinkchloridlösung Alterungs- und Umwandlungsvorgänge eine grössere Rolle spielen. Verstehen wir unter Alterung diejenigen Vorgänge, die sich unter der Mutterlauge spontan abspielen, so lassen sie sich leicht in der Weise verfolgen, dass die Niederschläge nach erfolgter Fällung einige Zeit sich selbst überlassen bleiben und nachher untersucht werden. Über die weiteren Umwandlungen, wie sie bei Änderung der Zinkchloridkonzentration verlaufen, erhält man z. T. schon Aufschluss durch Untersuchung der Fällung mit fortschreitendem Laugenzusatz. Bei anderen Umwandlungen war es nötig, spezielle Versuche anzustellen.

Von besonderem Interesse war die Frage der Umwandlung von amorphem Hydroxyd in Hydroxysalz. Dies war am einfachsten so zu untersuchen, dass Zinkchloridlösung im Überschuss zu Natronlauge gegeben wurde. Dabei entsteht primär amorphes Hydroxyd, das mit überschüssigem Zinkchlorid weiterreagieren kann. In einer früheren Mitteilung sind die Stabilitätsgebiete der in Frage kommenden Verbindungen mitgeteilt worden, und es wurde angegeben, dass beim Altern die dem Gleichgewicht entsprechenden Hydroxychloride entstehen, im Stabilitätsgebiet des Zinkhydroxyds dagegen das metastabile Zinkoxyd. Da die Mutterlaugen noch Natriumchlorid enthalten, so stellt sich das Gleichgewicht erst bei kleineren Zinkchloridkonzentrationen ein[1]). Die sich in den verschiedenen Stabilitätsgebieten abspielenden Vorgänge sollen einzeln behandelt werden.

a) Stabilitätsgebiet von Hydroxychlorid II.

Die wichtigsten Ergebnisse über die Alterungsversuche in diesem Konzentrationsgebiet sind in der Tab. 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Nr.	Konz. der Ausgangslösung	NaOH-Zusatz	Konz. an $ZnCl_2$ Endlösung	Dauer der Alterung	Natur der Alterungsprodukte
1	5-m.	5%	0,8-m.	6 Monate	IIb (II)
2	0,2	20	0,0815	6 Monate	IIb
3	0,11	20	0,06	3 Monate	IIb
4	0,09	20	0,0515	2 Stunden	IIb
5	0,11	40	0,034	3 Monate	IIb

[1]) *Feitknecht*, Helv. **16**, 1302 (1933).

Aus den Fällungsversuchen ist zu schliessen, dass bei Konzentrationen, die nur wenig höher sind als die untere Stabilitätsgrenze, schon während der Fällung die Alterung, d.h. der Übergang von IIa zu IIb einsetzt. Diese Umwandlung ist nach längstens 2 Stunden (vgl. Nr. 4) abgeschlossen. Es ist nun auffallend, dass auch bei monatelangem Lagern unter der Mutterlauge sich IIb nicht in die vollkommen krystallisierte Form II umwandelt. Nur bei der höchsten untersuchten Konzentration (0,8-m.) wurde eine teilweise Bildung von mikroskopisch sichtbarem und auch röntgenographisch identifizierbarem Hydroxychlorid II beobachtet. Aus andern Versuchen ist aber zu schliessen, dass bei sehr niedrigen Konzentrationen die Form II und nicht IIb die stabile ist. So wandelte sich beispielsweise Hydroxychlorid III unter einer ca. 0,08-m. Lösung in Hydroxychlorid II um. Auch bei Korrosionsversuchen mit Zink in Zinkchloridlösungen wurde im Stabilitätsgebiet des Hydroxychlorids II stets dieses und nicht die Form IIb erhalten[1]).

Es erscheint bemerkenswert, dass bei der Alterung von IIa nur das stark fehlgeordnete IIb und nicht II entsteht. Es ist das wohl darauf zurückzuführen, dass bei der Alterung von IIa einfach die Ordnung in einem schon vorhandenen Gittergerüst vervollkommnet wird unter Erhaltung der Teilchengrösse, die Umwandlung also streng topochemisch erfolgt. Bei der Umsetzung von Hydroxychlorid III oder bei der Korrosion von Zink in verdünnter Zinkchloridlösung bildet sich von Anfang an die stabile Krystallart langsam von neuen Keimen aus.

Hydroxychlorid IIb zeichnet sich auch durch einen grösseren Hydroxydgehalt aus, zwei Bestimmungen aus der Zusammensetzung und dem Mischungsverhältnis der Lösungen führten im Mittel zu der ungefähren Formel 1 $ZnCl_2 \cdot 6\, Zn(OH)_2$. Die Analyse eines Präparates aus einer etwas konzentrierteren Lösung, das nach dem *Röntgen*-Diagramm einer Mischung von II und IIb entsprach, ergab die Zusammensetzung 1 $ZnCl_2 \cdot 4{,}5\, Zn(OH)_2$.

Obschon scheinbar kein allmählicher Übergang vom Ordnungsgrad von Hydroxychlorid IIb zu demjenigen von II stattfindet, und obschon dieses einen beträchtlich höheren Hydroxydgehalt besitzt, möchten wir es vorläufig nicht als eine besondere Verbindung oder Krystallart ansprechen, da es kein bestimmtes Stabilitätsgebiet besitzt und sich nur durch einen besonderen Bildungsvorgang herstellen lässt. Wir möchten es vielmehr als eine besondere Bildungsform von Hydroxychlorid II bezeichnen.

Die Umwandlung von amorphem Hydroxyd in IIa bzw. IIb erfolgt sehr rasch. So wurde beim Versetzen von 0,1-n. Natronlauge mit 0,2-m. Zinkchlorid im Überschuss bis zu einer Zink-

[1]) *Feitknecht* und *Petermann*, Korr. u. Metallschutz **19**, 181 (1943).

chloridkonzentration von 0,065-m. beim sofortigen Isolieren des Niederschlages ein Präparat erhalten, das schon weitgehend das Diagramm von IIb gab. Es ist also in diesem Konzentrationsgebiet α-Hydroxyd nicht als Zwischenstufe bei der Bildung von IIb aus amorphem Hydroxyd fassbar.

b) Das Stabilitätsgebiet von Hydroxychlorid III.

Bei den Fällungsversuchen bestanden in diesem Konzentrationsgebiet die frischen Niederschläge aus α-Hydroxyd, z. T. gemischt mit amorphem. In Übereinstimmung mit diesem Befund wandelt sich beim Versetzen von Natronlauge mit soviel überschüssigem Zinkchlorid, dass man in dieses Konzentrationsgebiet gelangt, das zuerst gebildete amorphe sofort in α-Hydroxyd um.

Die Bildung von Hydroxychlorid III aus α-Hydroxyd unter der Mutterlauge beginnt je nach der Konzentration der Lösung nach etwa 15—30 Minuten. Dabei erfolgt die Umwandlung nicht über die Zwischenform IIIa, es bilden sich vielmehr, nach der röntgenographischen Untersuchung, von Anfang an wohlausgebildete Krystallkeime. Die Alterung ist wiederum nach ungefähr 2 Stunden beendet. Das sich hierbei bildende Hydroxychlorid III ist meistens so fein krystallin, dass unter dem Mikroskop keine einzelnen Kryställchen unterschieden werden können. Gelegentlich treten sehr kleine, stäbchenförmige Somatoide auf. Die Linien der Röntgendiagramme sind stets scharf, und die Intensität der Linien lässt auf keine Schwankungen im Grade der Fehlordnung schliessen.

Es besteht also ein deutlicher Unterschied in der Ausbildungsform der gealterten Niederschläge in den beiden Konzentrationsgebieten. Im ersten entstehen stark fehlgeordnete, im zweiten, verdünnteren, wohlausgebildete Kryställchen. Es dürfte dies auf den verschiedenen Bildungsvorgang zurückzuführen sein, denn im ersten Fall beruht die Alterung in der Ausheilung eines stark fehlgeordneten Gittergerüstes, die nicht zu Ende geführt wird, im zweiten Fall in einer Bildung einer neuen Phase von neuen Keimen aus.

Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass sich IIb im Stabilitätsgebiet von III langsam im Laufe mehrerer Tage bis Wochen in das letztere umwandelt.

c) Chemisches Verhalten und Konstitution von amorphem Zinkhydroxyd.

Das amorphe Zinkhydroxyd geht, bei Konzentrationen kleiner als der unteren Stabilitätsgrenze des Hydroxychlorids III unter der Mutterlauge belassen, innerhalb von zwei Stunden in aktives Zinkoxyd über. Nach geeignetem Auswaschen dagegen findet eine Krystallisation zu β-Hydroxyd statt[1]).

[1]) *Feitknecht*, Helv. **13**, 314 (1930).

Das durch Dehydratation unter wässerigem Medium bei Zimmertemperatur entstandene Zinkoxyd verdankt seine Aktivität nach *Fricke* und *Meyring*[1]) Gitterstörungen, besonders ausgesprochen für Prismenflächen. Die Geschwindigkeit der Reaktion und die erwähnten Gitterstörungen sprechen dafür, dass die Oxydbildung nicht über die Lösung erfolgt. Es scheint sich vielmehr um eine Wasserabspaltung im Verband der amorphen Teilchen zu handeln.

Im vorangehenden Abschnitt wurde erwähnt, dass die Umwandlung

$$\alpha\text{-}Zn(OH)_2 \rightleftarrows \text{am. } Zn(OH)_2 + n\ ZnCl_2 \quad (n \sim 1/15—1/20)$$

reversibel ist und ausserordentlich rasch verläuft. Die grosse Geschwindigkeit der Umsetzung hängt mit dem Schichtenbau des α-Zinkhydroxyds zusammen; wir haben es mit einer Reaktion zu tun, die zu den „Permutoidreaktionen" gezählt werden kann[2]).

α-Zinkhydroxyd besitzt eine Doppelschichtenstruktur, bei der die Zinkionen der Hauptschichten die Koordinationszahl 6 haben[3]). Normalerweise ist Zink Sauerstoff gegenüber koordinativ vierwertig, im Falle des α-Hydroxyds ist die 6-Koordination durch die in der Zwischenschicht eingelagerten Fremdanionen bedingt. Der rasche und umkehrbare Übergang α ⇄ am. spricht dafür, dass auch im amorphen Hydroxyd Schichten vorliegen. Nur haben in diesen Schichten die Zinkionen die Koordinationszahl 4 und die Ordnung ist sehr stark gestört.

Das amorphe Zinkhydroxyd gibt zwei Schwärzungszonen (Fig. 2c); die sin ϑ des Maximums dieser Schwärzungen sind 0,240 und 0,485, was einem Gitterabstand von 3,2 Å entsprechen würde; ein Wert, der ungefähr gleich gross ist wie der Abstand der Zinkatome im Zinkoxyd.

Dies führt zu der Vorstellung, dass im amorphen Zinkhydroxyd unvollkommen geordnete Schichten mit vierfach-koordiniertem Zink von ähnlichem Bau wie beim Zinkoxyd vorliegen. Dadurch wird verständlich, dass beim Altern nicht das stabile Hydroxyd mit recht komplizierter Struktur, sondern Zinkoxyd entsteht. Es erscheint nämlich sehr wahrscheinlich, dass die Zinkoxydbildung auf eine Wasserabspaltung zwischen den verschiedenen Schichten zurückzuführen ist. Dies würde die starke Störung des Gitters, besonders der Prismenflächen, verständlich machen.

Die Dehydratation tritt nur bei lockeren Niederschlägen ein, wenn die Schichten noch eine gewisse Beweglichkeit haben. Durch

[1]) Z. anorg. Ch. **220**, 366 (1937).
[2]) *Kautsky*, Koll. Z. **102**, 1 (1943).
[3]) *Feitknecht*, Helv. **21**, 766 (1938).

Komprimieren des Niederschlags wird eine Krystallisation zu β-Hydroxyd bewirkt, weil sich nach dieser Behandlung die Schichten, wie es scheint, nicht mehr so zueinander anordnen können, dass Wasserabspaltung eintreten kann.

III. Die Niederschläge aus Bromidlösung.

1. Stabilität der auftretenden Verbindungen.

Die Stabilitätsverhältnisse der beim Fällen von Zinkbromidlösungen mit Lauge auftretenden Verbindungen sind in einer früheren Arbeit[1]) erörtert worden. Im Konzentrationsgebiet zwischen 7-m. und 0,92-m. ist Hydroxybromid II stabil, zwischen 0,92- und 0,18-m. Hydroxybromid III und zwischen 0,18-m. und 0,06-m. tritt wahrscheinlich nur als metastabile Verbindung Hydroxybromid IV auf. In diesem Konzentrationsgebiet scheint ε-Hydroxyd stabil zu sein, ebenso wie bei stärkerer Verdünnung, bei der sich aber Zinkoxyd bildet. Die übrigen auftretenden Verbindungen sind instabil und wandeln sich beim Altern um.

Es schien uns interessant, auch die Verhältnisse im Stabilitätsgebiet von Hydroxybromid II kennen zu lernen; wir haben deshalb auch einige Fällungen, ausgehend von konzentrierten Lösungen, gemacht.

2. Natur der frischgefällten Niederschläge.

Die Versuche wurden in der gleichen Weise durchgeführt wie bei den Chloridlösungen. Die wichtigsten Ergebnisse sind in der Tab. 2 zusammengestellt. Strichzeichnungen der *Röntgen*-Diagramme sind in der früheren Mitteilung wiedergegeben.

Tabelle 3.

Nr.	Anfangskonz. $ZnBr_2$	% NaOH	Konz. der NaOH	Endkonz. $ZnBr_2$	Natur des Niederschlags
1	5-m.	16	0,5-n.	1,15-m.	IIIa
2	1	5	0,5	0,8	IIIa
3	5	10	0,1	0,45	III
4	0,47	20	0,5	0,27	α-$Zn(OH)_2$(IIIa)
5	0,225	20	0,1	0,10	α-$Zn(OH)_2$
6	0,1	20	0,1	0,055	α-(+am.)$Zn(OH)_2$
7	0,1	40	0,1	0,033	α-+am. $Zn(OH)_2$
8	0,05	20	0,1	0,030	α-+am. $Zn(OH)_2$
9	0,1	60	0,1	0,018	Am.(+α-)$Zn(OH)_2$
10	0,1	80	0,1	0,006	Am.(+α-)$Zn(OH)_2$

[1]) *Feitknecht* und *Weidmann*, Helv. **26**, 1564 (1943).

Aus der Tabelle ist deutlich ersichtlich, dass die Natur des Fällungsproduktes nicht allein von der Endkonzentration der Lösung abhängig ist, dass vielmehr auch die Konzentration und das Mischungsverhältnis der Ausgangslösungen eine Rolle spielen. So entsteht beim Fällen konzentrierter Zinkbromidlösung mit verdünnter Lauge, in einer Menge, dass die Endkonzentration im Gebiet von Hydroxybromid III liegt, gleich die stabile Verbindung. Dagegen entsteht IIIa, wenn mit konzentrierterer Lauge gefällt wird, und zwar auch, wenn die Endkonzentration im Stabilitätsgebiet von Hydroxybromid II liegt (Nr. 1). Das letztere wurde als erstes Fällungsprodukt nie erhalten.

Bei niedrigerer Konzentration entstehen Niederschläge, deren *Röntgen*-Diagramm die auch dem α-Zinkhydroxyd zukommenden Reflexe intensiv, die nur für Hydroxybromid IIIa charakteristischen nur sehr schwach enthalten. Fällungen, die ein sehr ähnliches Diagramm geben, werden auch erhalten, wenn konzentrierte Zinkbromidlösungen, die überschüssiges Oxyd gelöst enthalten, stark verdünnt werden. Es lässt sich nun allerdings nicht entscheiden, ob es sich dabei um Mischungen von α-Hydroxyd und Hydroxybromid IIIa, oder um ein sehr stark fehlgeordnetes IIIa handelt.

Bei noch kleinerer Konzentration entsteht α-$Zn(OH)_2$, dann ein Gemisch von diesem mit amorphem, und schliesslich amorphes Hydroxyd. Es ist charakteristisch, dass bei Endkonzentrationen, bei denen in Chloridlösungen Hydroxychlorid IIa entsteht, sich beim Bromid schon α-Hydroxyd bildet, was mit der geringeren Beständigkeit der Hydroxybromide zusammenhängt. α-Hydroxyd, z. T. im Gemisch mit amorphem, bildet sich aber auch bei Konzentrationen, die unterhalb der Existenzgrenze von Hydroxybromid IV liegen.

Der Übergang von α- in amorphes Hydroxyd mit zunehmender Laugenmenge lässt sich in den Versuchen 6, 7, 9, 10 ähnlich verfolgen wie bei Chloridbildung.

3. Zusammensetzung der Niederschläge.

Die Zusammensetzung von Hydroxybromid IIIa war nicht ohne grosse Unsicherheit zu ermitteln, wir haben deshalb davon abgesehen.

Die Zusammensetzung der Niederschläge von α-Zinkhydroxyd, die aus 0,1-m. Lösung erhalten wurden, konnte annäherungsweise aus der Zusammensetzung und der Menge von Ausgangs- und Endlösungen bestimmt werden. Die erhaltenen Werte sind in der Fig. 4 in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung aufgetragen. Interessant ist ein Vergleich mit den ähnlichen Werten für Chloridlösung (Fig. 3). Man erkennt, dass für gleiche Endkonzentration der Salzgehalt der Niederschläge beim Bromid etwas niedriger ist

als bei den chloridhaltigen aus 0,1-m. Lösung, wesentlich höher aber als bei denjenigen aus 0,05-m. Lösung. Es ist ferner deutlich ersichtlich, dass der Übergang von α- in amorphes Hydroxyd beim Bromid bei einem viel höheren Salzgehalt erfolgt als beim Chlorid. Auch das amorphe Hydroxyd scheint noch beträchtliche Bromidmengen zu adsorbieren.

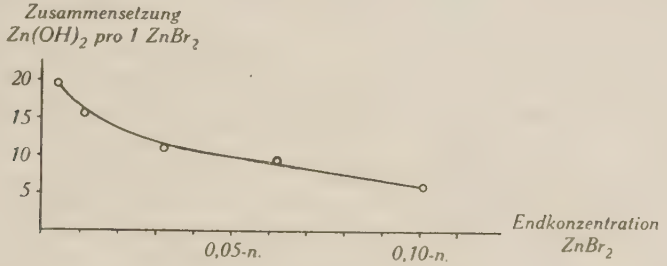


Fig. 4.
Zusammensetzung der Fällungen von Zinkbromidlösung mit Natronlauge.

Daraus ergibt sich, dass die zur Stabilisierung von α-Zinkhydroxyd benötigte Menge von Fremdanionen stark abhängig ist von der Natur des Anions. Es bedarf mindestens doppelt soviel Bromid zur Stabilisierung des α-Zinkhydroxyds wie Chlorid. Durch Bromid geschütztes α-Hydroxyd unterscheidet sich in seiner Zusammensetzung nicht von einem höherbasischen Hydroxysalz, Dieses Verhalten des Bromids ist auf die geringere polarisierende Wirkung des Bromions zurückzuführen.

Einige orientierende Versuche ergaben, dass sich beim Bromid der Niederschlag aus 0,1-m. Lösung erst bei einem um 0,3 Einheiten höhern p_H-Wert ausscheidet, als bei gleichkonzentrierter Chloridlösung, was wiederum mit der geringeren Beständigkeit von Hydroxybromid zusammenhängt. Wie zu erwarten, steigt das p_H bei Annäherung an den Äquivalenzpunkt langsamer an als bei 0,1-m. Cloridlösung, da das mit Bromionen geschützte Hydroxyd, wie die röntgenographische Untersuchung gezeigt hat, sich leicht umsetzt.

4. Alterungsvorgänge.

Der zeitliche Ablauf der Alterung wurde bei den Niederschlägen aus Bromidlösung nicht näher untersucht. Es entstanden im allgemeinen die in den entsprechenden Gebieten stabilen Verbindungen.

Hydroxybromid II bildete sich aus IIIa oder III in Form lockerer Flocken von sehr kleinen Blättchen.

Hydroxybromid III durch Alterung von IIIa gebildet, war stets hochdispers und etwas fehlgeordnet, was wohl wiederum damit zu-

sammenhängt, dass es durch Ausheilung eines vorhandenen Gittergerüstes und nicht durch langsames Wachstum neuer Keime entstand.

Hydroxybromid IV war auch immer hochdispers, aber verhältnismässig wenig fehlgeordnet. Es scheint sich auch durch streng topochemische Umsetzung des α-Hydroxyds zu bilden, in der Weise, dass in den Teilchen des letztern die Ordnung allmählich zunimmt.

Interessant ist, dass sich im Existenzgebiet von Hydroxybromid IV unter Umständen zuerst III, oder Gemische von III und IV bildeten. Es war dies der Fall beim Verdünnen konzentrierter oxydhaltiger Bromidlösung und Altern des dabei entstandenen Niederschlages, ferner beim Altern von Niederschlägen, die durch Fällen konzentrierterer Bromidlösungen mit Lauge entstanden waren. Nach den Ausführungen über die Fällungserscheinungen entstehen unter diesen Versuchsbedingungen primär Übergangsstufen zwischen Hydroxybromid IIIa und α-Hydroxyd. Beim Altern bewirken nun offenbar diese Keime von Hydroxybromid IIIa, dass zunächst das strukturverwandte, wenn auch instabile Hydroxybromid III entsteht. Bei den Chloridlösungen bildet sich Zinkoxyd erst bei Konzentrationen, bei denen das α-Hydroxyd schon in das amorphe übergegangen ist. Da Hydroxybromid nur bis zu einer Konzentration von 0,06-m. beständig ist, α-Hydroxyd aber bis zu kleineren Konzentrationen entsteht, so beobachtet man bei Fällungen aus Bromidlösung auch die direkte Umwandlung von α-Hydroxyd in Oxyd.

IV. Allgemeine Ergebnisse.

1. Auf Grund der Erfahrungen über die Fällung von Zinkchlorid- und Zinkbromidlösung mit Lauge, sowie auf Grund der Versuche über das amorphe Zinkhydroxyd ergibt sich das folgende Bild über den Mechanismus des Fällungsvorganges. An den Eintropfstellen der Natronlauge entstehen starke lokale Übersättigungen, Zinkhydroxyd scheidet sich aus, und zwar lagern sich die Zinkhydroxydmolekeln auf Grund ihrer Form und ihrer Ladungsverteilung weitgehend parallel zu unvollkommen geordneten Schichten zusammen. Beim Vermischen werden aus der Lösung an der Schichtoberfläche Salzionen und Hydroxylionen adsorbiert. Diese wirken der Polarisation der Zinkionen in den Hydroxydschichten entgegen, so dass die Koordinationszahl auf sechs steigen und sich geordnete Hydroxydschichten bilden können wie bei den Hydroxyden, die im C_6-Typ krystallisieren. Zudem lagern sich die Schichten parallel, so entsteht das α-Zinkhydroxyd. In Chloridlösung im Stabilitätsgebiet des Hydroxychlorids II findet darüber hinaus eine Ordnung der Schichten zum Gittergerüst der stabilen Verbindung statt, und es folgt rasch eine Ausheilung der Fehlstellen. Sinkt mit fortschreitender

Laugenzugabe die Konzentration des Zinksalzes der Lösung, so nimmt auch die im Niederschlag festgehaltene Menge an Fremdanionen ab, wodurch der Prozess der Ordnung wieder rückgängig gemacht wird und sich das amorphe Hydroxyd bildet. Die Geschwindigkeit dieses Vorganges ist sehr stark davon abhängig, welchen Grad der Ordnung der Niederschlag schon erreicht hat.

2. Die Frage, ob ein schwerlöslicher Niederschlag amorph oder krystallin ausfällt, ist von grundsätzlicher Bedeutung. *F. Haber* hat vor längerer Zeit interessante Betrachtungen hierüber angestellt[1]). Bei den Hydroxyden, vor allem von Kobalt und Zink, ferner bei den Doppelhydroxyden[2]), können Übergangsformen zwischen krystallinen und amorphen Stoffen auftreten. Amorphe Niederschläge sind nur bei sehr schwerlöslichen Stoffen zu erwarten, bei denen die Keime von molekularer Grösse sind.

Auf Grund allgemeiner Erfahrungen und auf Grund der Erfahrungen bei der Fällung von Hydroxyden, vor allem von Zinkhydroxyd, lassen sich einige Faktoren angeben, die massgebend dafür sind, ob der Niederschlag krystallin oder amorph ist. Niederschläge, die nur aus zwei oder drei Ionen gebildet werden, sind vorwiegend krystallin, wenn die entstehende Verbindung ein einfaches Gitter mit vorwiegend ionogener Bindung besitzt. Hat die am Ende der Fällung stabile Verbindung ein kompliziertes Gitter, wie z. B. das ε-Zinkhydroxyd, so entsteht ein amorpher Niederschlag, oder eine instabile Form mit einfacherem Gitter. In solchen Fällen können Fremdionen, die von den zuerst ausfallenden amorphen Keimen absorbiert werden, eine Ordnung zu einem gitterartigen Verband begünstigen. Dies wurde vor allem auch bei den Fällungen von Kobalt-[3]) und Nickelsalzlösungen[4]) beobachtet.

Niederschläge, die aus mehreren Ionen entstehen und deren Molekeln Multipole sind, wie z. B. die Hydroxyde drei- und mehrwertiger Metalle, sind amorph. Komplizierte Verbindungen aus verschiedenartigen Ionen können Niederschläge geben, bei denen nur ein Gittergerüst geordnet ist. Abgesehen von den hier untersuchten Hydroxyhalogeniden des Zinks wurde dies auch bei vielen andern Hydroxysalzen gefunden und dürfte auch vor allem für die sehr schwerlöslichen Niederschläge der komplexen Eisen- und Kobaltcyanide gelten.

3. *Kolthoff*[5]) hat vor einiger Zeit das Altern frischer Niederschläge einfacher Verbindungen behandelt. Er findet, dass, falls der Bodenkörper aus einer aktiven Form der stabilen Verbindung

[1]) B. **55**, 1722 (1922).
[2]) *Feitknecht*, Helv. **25**, 555 (1942).
[3]) *Feitknecht* und *Fischer*, Helv. **18**, 40; 555 (1935); **19**, 448; 1242 (1936).
[4]) *Feitknecht* und *Collet*, Helv. **22**, 1428; 1444 (1939); **23**, 180 (1940).
[5]) Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, **40**, 82 (1937).

besteht, die Veränderungen einfach in einer Vervollkommnung des Gitters bestehen, als Resultat einer Rekrystallisation in einem Flüssigkeitsfilm um das krystalline Teilchen.

Die Umwandlung von α-Hydroxyd in Hydroxychlorid III scheint gleich zu erfolgen, wobei möglicherweise die im α-Hydroxyd vorgebildeten Hydroxydschichten als Ganze von der instabilen in die stabile Phase übertreten. Die Alterungsprodukte haben ein gut ausgebildetes Gitter.

In der Alterung von Hydroxychlorid IIa, sowie in der Bildung von Zinkoxyd aus amorphem Zinkhydroxyd haben wir dagegen Vorgänge vor uns, die anders zu verlaufen scheinen, nämlich streng topochemisch, in der festen Phase und nicht über die Lösung. Die Alterungsprodukte sind deshalb noch fehlgeordnet.

4. Die hier erwähnten Beispiele zeigen, dass die Alterung in beiden Fällen, d. h. wenn es sich einfach um den Übergang einer aktiven Form in die inaktive derselben Verbindung handelt, wie wenn eine instabile in eine stabilere Verbindung übergeht, nach zwei verschiedenen Mechanismen verlaufen kann, nämlich durch Umkrystallisation in einem Lösungsfilm oder durch streng topochemische Umsetzung in fester Phase. Im ersten Falle besitzt der gealterte Niederschlag ein gut ausgebildetes Gitter und die Wahrscheinlichkeit, dass Verunreinigungen eingeschlossen bleiben, ist gering. Im zweiten Falle bildet sich eine Verbindung mit stark fehlgeordnetem Gitter, und es besteht die Möglichkeit, dass die Zusammensetzung von der Idealformel abweicht.

5. Aus den oben mitgeteilten Versuchen, sowie aus früher gesammelten Erfahrungen über die Fällung der Hydroxyde zweiwertiger Metalle geht hervor, dass die Hydrolyse verdünnter Salzlösungen bei zweiwertigen Metallen grundsätzlich anders verläuft als bei drei- und mehrwertigen. Bei ersteren erzeugt die kleinste Menge Fällungsmittel einen schwerlöslichen Niederschlag von Hydroxyd oder Hydroxysalz, diese sind in verdünnten Lösungen nur als Festkörperverbindungen existenzfähig.

Die Hydrolyse der Salzlösungen dreiwertiger Metalle wie Aluminium, Chrom, Eisen dagegen führt nach den Untersuchungen von *Jander*, *Treadwell*, *H. W. Kohlschütter* u. a. zur Bildung löslicher höhermolekularer Hydroxysalze.

Zusammenfassung.

1. Beim Fällen einer verdünnten Zinkchloridlösung (Konzentration ungefähr 0,1-m.) verursachen die ersten Anteile des Fällungsmittels die Ausscheidung eines sehr unvollkommen gebauten Hydroxychlorids (IIa) der ungefähren Zusammensetzung 1 $ZnCl_2 \cdot 6{,}5$ $Zn(OH)_2$. Mit fortschreitendem Laugenzusatz nimmt der Chloridgehalt des Niederschlages ständig ab, das Hydroxychlorid geht über

α- in amorphes Zinkhydroxyd über. Aus verdünnterer Lösung (ungefähr 0,05-m.) fällt von vornherein α-Zinkhydroxyd der ungefähren Zusammensetzung 1 $ZnCl_2 \cdot 14$—20 $Zn(OH)_2$ aus.

2. Versetzt man konzentrierte Zinkbromidlösung (konzentrierter als 1-m.) mit wenig Lauge, so fällt ein unvollkommen gebautes Hydroxybromid (IIIa) aus. In verdünnterer Zinkbromidlösung bildet sich zuerst α-Zinkhydroxyd, das bei weiterem Laugenzusatz in amorphes Hydroxyd übergeht. α-Zinkhydroxyd aus Bromidlösung hat die ungefähre Zusammensetzung 1 $ZnBr_2 \cdot 7$ $Zn(OH)_2$.

3. Unter Zinkchloridlösung entstehen beim Altern bis zur Stabilitätsgrenze der Hydroxychloride die stabilen Verbindungen. Im Stabilitätsgebiet von Hydroxychlorid II erfolgt die Alterung von IIa streng topochemisch und einphasig und führt nicht zu einer vollkommenen Ausheilung des Gitters und nicht zu der Idealzusammensetzung von Hydroxychlorid II. Die Bildung von Hydroxychlorid III aus α-Hydroxyd scheint zweiphasig zu erfolgen und führt zu einem mikrokrystallinen Niederschlag mit geringen Gitterstörungen.

4. In Zinkbromidlösung entstehen beim Altern im Stabilitätsgebiet von Hydroxybromid II und III rasch die stabilen Verbindungen. Im Existenzgebiet von Hydroxybromid IV wird der Alterungsvorgang stark durch die Natur des zuerst entstehenden Niederschlags gelenkt, indem Keime von IIIa die Bildung von III an Stelle von IV bedingen können.

5. Bei Konzentrationen, die unterhalb der Beständigkeitsgrenze von Hydroxychlorid oder -bromid liegen, bildet sich beim Altern von α- bzw. amorphem Hydroxyd nicht das stabile ε-Hydroxyd, sondern aktives Zinkoxyd. Dieses Verhalten ist in der Struktur des amorphen Hydroxyds begründet. Auf Grund der allgemeinen Erfahrungen über die Koordinationszahl bei Zink-Sauerstoffverbindungen sowie der mitgeteilten Tatsachen über Bildung und Umsetzung von amorphem Zinkhydroxyd wird angenommen, dass dieses aus unvollkommen geordneten Schichten mit vierfach koordiniertem Zink besteht. Die Dehydratation wird aufgefasst als eine Kondensation der zweidimensionalen Riesenmolekeln von Zinkhydroxyd zum dreidimensionalen Zinkoxydkrystall.

6. Es werden einige allgemeine Bemerkungen über den Mechanismus der Fällung und Alterung schwerlöslicher Niederschläge gemacht.

Lebenslauf.

Am 31. Januar 1914 wurde ich, *Heinz Weidmann*, von Stein (Kt. Aargau), in Interlaken geboren. Ich durchlief die Primar- und Sekundarschule bis zum Tode meines Vaters (1927) in Interlaken, dann in Burgdorf, wo ich anschliessend das Kant. Technikum besuchte und 1932 das Fachdiplom für Chemie erwarb. Im gleichen Jahre begann ich an der Universität Bern mit dem Chemiestudium, das infolge einiger Tätigkeit in der Industrie und längerer Krankheit während zwei Jahren unterbrochen wurde.

Im Frühling 1939 wurde ich Institutsassistent.